## PCT

# WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

A POPULATION OF THE POPULATION

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup>:

C08G 59/14, D06N 1/00

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/28356

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

2. Juli 1998 (02.07.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/07255

(22) Internationales Anmeldedatum:

23. Dezember 1997 (23.12.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 54 279.0

24. Dezember 1996 (24.12.96) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DLW AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Stuttgarter Strasse 75, D-74321 Bietigheim-Bissingen (DE).

(72) Erfinder: und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KASTL, Bernd [DE/DE]; Nelkenweg 18, D-74321 Bietigheim-Bissingen (DE). ESS, Milko [DE/DE]; Kniestedtstrasse 22, D-71691 Freiberg (DE). MAUK, Hanns-Jörg [DE/DE]; Dammweg 2, D-74395 Mundelsheim (DE).

(74) Anwalt: PERREY, Ralf; Müller-Boré & Partner, Grafinger Strasse 2, D-81671 München (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, JT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

- (54) Title: MATERIAL CONTAINING POLYREACTIONS PRODUCTS AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF
- (54) Bezeichnung: POLYREAKTIONSPRODUKTE-ENTHALTENDES MATERIAL UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG

#### (57) Abstract

The invention relates to materials containing polyreaction products, which include reaction products of dicarboxylic or policarboxylic acids or the derivatives thereof with epoxidation products of carboxylic acid esters and at least one filling material. The invention also relates to a method for the production of said materials as well as to their use in the production of sheet material on the basis of renewable raw materials.

#### (57) Zusammenfassung

Diese Erfindung betrifft Polyreaktionsprodukte-enthaltende Materialien, welche Reaktionsprodukte aus Di- oder Polycarbonsäuren oder deren Derivate mit Epoxidierungsprodukten von Carbonsäureestern und mindestens einen Füllstoff enthalten, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Herstellung von Flächengebilden auf Basis nachwachsender Rohstoffe.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabiin	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΛZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TĐ	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	T.J	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die chemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	17	Trinidad und Tobago
B. <b>J</b>	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	ľľ	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korca	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumanien		
CZ.	Tschechische Republik	1.C	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Dentschland	1.1	Liechtenstein	. SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK.	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 98/28356 PCT/EP97/07255

"Polyreaktionsprodukte-enthaltendes Material und Verfahren zur Herstellung"

#### Beschreibung

Die vorliegenden Erfindung betrifft Polyreaktionsprodukte-enthaltende Materialien, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Herstellung von Flächengebilden auf Basis nachwachsender Rohstoffe.

Linoleum als elastischer Bodenbelag auf Basis nachwachsender Rohstoffe ist seit langem bekannt. Aufgrund seiner natürlichen Bestandteile hat Linoleum einen hohen baubiologischen und ökologischen Stellenwert erlangt. Jedoch erfordert die Herstellung von Linoleumbelägen im letzten Verfahrensschritt eine mehrere Wochen dauernde Wärmebehandlung, die sogenannte "Reifezeit".

10

15

20

5

Aus der DE-A-41 35 664 sind Beschichtungsmassen bekannt, die auf nachwachsenden Rohstoffen basieren und zum Beschichten von textilen Flächengebilden oder von Releasepapier dienen. Die Beschichtungsmassen bestehen aus einer Kombination von Epoxidierungsprodukten von Estern ungesättigter Fettsäuren und Teilestern von Polycarbonsäuren mit Polyetherpolyolen sowie einem Hydrophobierungsmittel. Diese Beschichtungsmassen werden zur Herstellung von Bodenbelägen verwendet. Nachteilig ist jedoch, daß die oberste Schicht derart hergestellter Beläge sehr rauh und nicht transparent ist. Ferner erfordern die Rückenbeschichtungen eine umständliche Herstellung mit teuererem Trennpapier, und weisen keinen Schaum auf und sind damit ohne Trittkomfort. Weiterhin zeigt sich, daß die Oberfläche dieser Beläge nicht genügend schmutzabweisend ist und eine schlechte Durchhärtung aufweist.

25

Aus der WO 96/15203 sind streichfähige Beschichtungsmassen zur Herstellung von Flächengebilden auf Basis nachwachsender Rohstoffe bekannt. Die Herstellung dieser Flächengebilde ist jedoch durch Verwendung von sogenannten

"Streichpasten", welche die Beschichtungsmassen enthalten, auf Steichverfahren beschränkt.

Somit liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein neues System zur Herstellung von Flächengebilden auf Basis nachwachsender Rohstoffe bereitzustellen, das insbesondere die zeitintensive Reifezeit von Linoleumbelägen beseitigt und einfach, beispielsweise durch Verpressen, Kalandrieren oder Extrudieren, herzustellen ist. Ferner sollen derart hergestellte Flächengebilde ausgezeichnete Materialeigenschaften aufweisen.

10

15

25

5

Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen gekennzeichneten Ausführungsformen gelöst. Insbesondere wird ein Polyreaktionsprodukt-enthaltendes Material bereitgestellt, welches als Bindemittel das Reaktionsprodukt von mindestens einer Di- oder Polycarbonsäure oder deren Derivate oder einem Gemisch davon mit mindestens einem Epoxidierungsprodukt eines Carbonsäureesters oder einem Gemisch dieser Epoxidierungsprodukte und mindestens einen Füllstoff enthält.

Vorzugsweise enthalten die Di- oder Polycarbonsäuren bzw. deren Derivate mindestens eine Doppelbindung pro Molekül.

Als Dicarbonsäure können vorzugsweise Maleinsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure, Äpfelsäure oder Furandicarbonsäure oder ein mindestens zwei dieser Säuren enthaltendes Gemisch davon verwendet werden. Als Polycarbonsäure können vorzugsweise Säuren mit drei oder mehr Carbonsäuregruppen, wie beispielsweise Citronensäure und Aconitsäure, eingesetzt werden.

Als Derivate der Di- oder Polycarbonsäuren können Anhydride oder Teilester oder Derivate, die mindestens eine freie Carbonsäuregruppe aufweisen, eingesetzt werden. Die Alkohol-Komponente der Teilester unterliegt keiner besonderen Beschränkung, wobei jedoch vorzugsweise Polyole wie Dipropylenglykol, Propandiole, Butandiole, Hexandiole, Hexantriole oder Pentaerythrit als Alkohol-Kompo-

WO 98/28356 PCT/EP97/07255

nente eingesetzt werden.

5

10

15

20

25

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird ein Gemisch eines Teilesters aus Maleinsäureanhydrid und Dipropylenglykol zusammen mit Citronensäure als Vernetzer eingesetzt, wobei der Anteil der Citronensäure bis zu 50 Gew.-%, mehr bevorzugt bis zu 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Vernetzers, beträgt.

3

Als Epoxidierungsprodukt eines Carbonsäureesters kann vorzugsweise epoxidiertes Leinöl, epoxidiertes Sojaöl, epoxidiertes Rizinusöl oder epoxidiertes Rapsöl oder ein mindestens zwei dieser epoxidierten Produkte enthaltendes Gemisch davon verwendet werden. Als Alkohol-Komponente dieser Carbonsäureester können auch die vorstehend definierten Alkohole der Teilester, wie beispielsweise Dipropylenglykol, Propandiole, Butandiole, Hexandiole, Hexantriole oder Pentaerythrit, eingesetzt werden. Die Carbonsäure-Komponente unterliegt keiner besonderen Beschränkung.

In dem erfindungsgemäßen Bindemittel betragen vorzugsweise die Gewichtsmengen des Vernetzers und des Epoxidierungsproduktes jeweils 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Polyreaktionsprodukte-enthaltenden Materials.

Die Füllstoffe sind vorzugsweise Holzmehl, Kreide, Korkmehl, Bariumsulfat, Kieselsäure, Kaolin, Talkum, Glas, Textil- oder Glasfasern oder Pflanzenfasern, Cellulosefasern, Polyesterfasern oder beispielsweise gefärbte Granulate bzw. Chips aus dem erfindungsgemäßen Bindemittel oder ein mindestens zwei dieser Stoffe enthaltendes Gemisch davon. Besonders bevorzugt ist Holzmehl, Kreide oder Korkmehl als Füllstoff.

Das Polyreaktionsprodukte-enthaltende Material umfaßt vorzugsweise 30 bis 98 Gew.-% Bindemittel und 2 bis 70 Gew.-% von mindestens einem Füllstoff, bezogen auf die Gesamtmenge des Polyreaktionsprodukte-enthaltenden Materials.

5

20

25

Ferner kann das Polyreaktionsprodukte-enthaltende Material mindestens einen weiteren Zusatzstoff, wie Pigmente zur Dessinierung, Treibmittel bzw. Schäumungsmittel und Hilfsstoffe, enthalten. Als Hilfsstoffe können beispielsweise Tallöle, synthetische oder natürliche Harze, wie beispielsweise Balsamharz, Kopale, Kohlenwasserstoffharze, und/oder Sikkative, wie beispielsweise Verbindungen der Metalle Al, Li, Ca, Fe, Mg, Mn, Pb, Zn, Zr, Ce oder Co oder eine mindestens zwei dieser Verbindungen enthaltende Kombination davon, verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Polyreaktionsprodukte-enthaltende Material kann auch in Form von Präpolymeren bereitgestellt werden, in welchen entweder der Vernetzer oder das Epoxidierungsprodukt im Unterschuß vorliegen kann. Solche Präpolymere sind lagerstabil und zeigen teilweise thermoplastische Eigenschaften. Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis von Vernetzer zu Epoxidierungsprodukt in diesen Präpolymeren im Bereich von 5:1 bis 1:10. Erst in einem nachfolgenden Schritt werden diese Präpolymere des erfindungsgemäßen Polyreaktionsprodukte-enthaltenden Materials dann gegebenenfalls unter Zugabe der im Unterschuß vorliegenden Komponente sowie gegebenenfalls weiterer Zusatzstoffe in das vollständig vernetzte Material übergeführt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des vorstehend definierten Polyreaktionsprodukte-enthaltenden Materials, welches die folgenden Schritte umfaßt:

- (1) Vorvernetzen einer Di- oder Polycarbonsäure oder deren Derivate oder einem Gemisch davon und eines Epoxidierungsproduktes eines Carbonsäureesters oder einem Gemisch dieser Epoxidierungsprodukte zum Erhalt einer formbaren Masse, und/oder
- 30 (2) Compoundieren der formbaren Masse mit mindestens einem Füllstoff, und
  - (3) Vernetzen der compoundierten Masse und gegebenenfalls Erwärmen zum Erhalt dieses Materials.

Bei Durchführung von Schritt (1) ist der Vernetzungsgrad der formbaren Masse nach Schritt (1) kleiner als der Vernetzungsgrad des Materials nach Schritt (3).

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß durch Vorvernetzung der flüssigen Komponenten gemäß Schritt (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens eine formbare Masse erhalten werden kann, die zu Formteilen nach Schritt (3) des erfindungsgemäßen Verfahrens ohne wesentliche Reifezeit weiterverarbeitet werden kann. Dieses Vorvernetzen kann beispielsweise durch Erwärmen der beiden Ausgangsstoffe zur Herstellung eines Bindemittels als Reaktionsprodukt über einen bestimmten Zeitraum gesteuert werden. Der Begriff "formbare Masse" bedeutet in diesem Zusammenhang sowohl ein flüssiges Reaktionsprodukt als auch ein hochviskoses Reaktionsprodukt als Bindemittel. Der Vernetzungsgrad der vorvernetzten formbaren Masse nach Schritt (1) ist gemäß vorliegender Erfindung kleiner als der Vernetzungsgrad des nach Schritt (3) erhaltenen Formteils.

Die Formung der compoundierten Masse nach Schritt (2) kann vor dem Vernetzen in Schritt (3) oder gleichzeitig mit dem Vernetzen nach Schritt (3) durchgeführt werden.

20

25

30

15

5

10

Beispielsweise kann das Verfahren zur Herstellung des vorstehend definierten Polyreaktionsprodukte-enthaltenden Materials auch als Zweistufenverfahren durchgeführt werden, wobei zunächst in einer ersten Stufe ein Präpolymer durch Mischen von Vernetzer und Epoxidierungsprodukt mit einer dieser Komponenten im Unterschuß hergestellt wird. Zur Herstellung des Präpolymers aus dem vorstehend definierten Material kann entweder der Vernetzer oder das Epoxidierungsprodukt im Unterschuß zugegeben werden. Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis von Vernetzer zu Epoxidierungsprodukt in der ersten Stufe im Bereich von 5:1 bis 1:10. Anschließend kann das derartig erhaltene Präpolymer verpreßt und granuliert werden, wodurch ein lagerstabiles, infolge der Zusammensetzung mit einer Komponente im Unterschuß noch teilweise thermoplastisches Granulat erhalten wird. In der zweiten Stufe wird dann das teilweise thermoplastisches Granulat aus dem Präpolymer gegebenenfalls unter Zugabe der

5

10

15

20

25

30

in der ersten Stufe im Unterschuß vorliegenden Komponente sowie gegebenenfalls weiterer Zusatzstoffe vollständig vernetzt. Diese Weitervernetzung kann mittels herkömmlicher Verfahren wie Verpressen beispielsweise über eine Bakkenpresse, Kalanderverfahren oder Extrusionsverfahren oder einer Kombination dieser Verfahren gegebenenfalls unter Erhöhung der bei der ersten Stufe gewählten Temperatur erhalten werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des vorstehend definierten Materials oder des gemäß vorstehend definierten Verfahrens erhaltenen Materials zur Herstellung eines Flächengebildes wie beispielsweise ein Bodenbelag, eine Fliese, ein Dämmaterial oder ein Wandbelag. Diese Flächengebilde können in homogener Form vorliegen. In einer weiteren Ausführungsform kann das vorstehend definierte Material aber auch auf einen Träger, wie beispielsweise Glasvlies, Pappe, Jutegewebe oder ein Träger auf Basis von Jute, wie beispielsweise Mischungen von Jutevlies und Polypropylen-Polyestervlies, aufgebracht werden.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Materials ist, daß derartige Flächengebilde mittels herkömmlicher Verfahren wie Verpressen beispielsweise über eine Bakkenpresse, Kalanderverfahren oder Extrusionsverfahren oder einer Kombination dieser Verfahren erhalten werden können.

Die erfindungsgemäßen Flächengebilde können selbstverständlich auch dessiniert werden, wobei als Dessinierungsmethoden beispielsweise das Zugeben von Pigmenten oder gefärbten Granulaten bzw. Chips aus dem erfindungsgemäßen Bindemittel in das vorstehend definierte Polyreaktionsprodukte-enthaltende Material genannt werden können. Zur Dessinierung des erfindungsgemäßen Flächengebildes kann auch das im Stand der Technik bekannte Thermotransferdruckverfahren ausgeführt werden. Des weiteren kann eine Dessinierungsmethode eingesetzt werden, worin vor dem eigentlichen Formprozeß ein bemustertes bzw. bedrucktes, saugfähiges Material auf die formbare Masse aus dem vorstehend definierten Polyreaktionsprodukte-enthaltenden Material aufgebracht wird. Um Spannungen im Flächengebilde zu vermeiden, kann gegebenenfalls auf

WO 98/28356 PCT/EP97/07255

7

der Rückseite ein gleichartiges, gegebenenfalls bedrucktes Material als Gegenzug aufgebracht werden. Das saugfähige Material ist vorzugsweise ein Cellulosevlies aus beispielsweise Cellulose-Regeneratfasern mit hoher spezifischer Oberfläche, welches sich durch hohes Saugvermögen, hohe Trocken- und Naßfestigkeit sowie geringen Schrumpf auszeichnet. Die Quadratmetergewichte solcher Cellulosevliese betragen beispielsweise 25 bis 50 g/m². Beim darauffolgendes Verpressen durchdringt ein Teil des erfindungsgemäßen, noch nicht vernetzten Bindemittels das saugfähige Material und bildet nach Aushärtung eine dünne Deck- bzw. Nutzschicht, die gegebenenfalls mit den üblichen Verfahren lackiert werden kann, auf der Oberseite des derartig dessinierten Flächengebildes, wobei die Deck- bzw. Nutzschicht das bemusterte bzw. bedruckte Material vor Abrieb schützt. Ein Vorteil einer solchen, einstufigen Dessiniermethode liegt unter anderem darin, daß ein aus dem vorstehend definierten Polyreaktionsprodukteenthaltenden Material aufgebautes Flächengebilde beliebig bedruckbar ist, was beispielsweise für Flächengebilde aus Linoleum nicht zutrifft.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

In den nachfolgenden Beispielen wird ein gepreßtes Formteil auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt.

## Beispiel 1

5

10

15

25

30

יבטטטוטי אוט מפספסבבאז ו -

70 g epoxidiertes Leinöl und 70 g eines Teilesters aus Maleinsäureanhydrid und Dipropylenglykol als flüssige Komponenten zur Herstellung des Bindemittels sowie 0,3 g Kobaltsikkativ und 3 g Cersikkativ (Metallgehalt 10%) werden separat eingewogen und bei 50°C über 25 min vorvernetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das so erhaltene Reaktionsprodukt zu 40 g Holzmehl und 20 g Calciumcarbonat als Füllstoffe zugegeben und innig vermischt. Nach dem Compoundieren wird aus der so erhaltenen hochviskosen Masse in einer hydraulischen Zweibackenpresse mit Hilfe eines 2 mm dicken, 100 cm² Metallrahmens und eines Silikon-Trenngewebes gepreßte Platten hergestellt. Dabei betragen der

WO 98/28356

Stempeldruck der Presse etwa 20 bar, die Temperatur der Backen 180 °C und die Vernetzungsdauer 5 min.

8

PCT/EP97/07255

Die so erhaltenen Platten sind biegsam, elastisch, nicht klebrig und durch den ganzen Querschnitt vernetzt.

## Beispiel 2

5

20

25

30

Das vorstehende Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß anstelle von epoxidertem Leinöl und Teilester als Bindemittel 28 g Kopal und 56 g epoxidiertes Leinöl und 56 g Teilester aus Maleinsäureanhydrid und Dipropylenglykol als Bindemittel eingesetzt wird.

Es werden Platten erhalten, die biegsam, elastisch und nicht klebrig sind und die durch den ganzen Querschnitt vernetzt sind.

### Beispiel 3

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 wurde durchgeführt, mit der Ausnahme, daß 12 g Titandioxid zu den 40 g Holzmehl und den 20 g Calciumcarbonat vor Zugabe der vorvernetzten Masse zugesetzt und eingemischt wird.

Die so erhaltenen Platten sind biegsam, elastisch, nicht klebrig und durch den ganzen Querschnitt vernetzt.

#### Beispiel 4

200 g epoxidiertes Leinöl und 100 g einer 25 Gew.-% igen Lösung von Citronensäure in einem Teilester aus Maleinsäureanhydrid und Dipropylenglykol werden zur Herstellung des Bindemittels mit 0,6 g Kobaltsikkativ und 6 g Cersikkativ (Metallgehalt 10%) eingewogen und vermischt. Diese Mischung wird zu 80 g Holzmehl und 40 g Calciumcarbonat als Füllstoffe gegeben und anschließend homogenisiert. Nach dem Compoundieren wird aus der derartig erhaltenen

WO 98/28356 PCT/EP97/07255

hochviskosen Masse in einer hydraulischen Presse mit Hilfe eines 1600 cm³ großen, 1,5 mm starken Metallrahmens und eines Silikon-Trenngewebes gepreßte Platten hergestellt. Dabei betragen der Stempeldruck der Presse etwa 10 bar, die Temperatur der Backen 180°C und die Vernetzungsdauer 8 Minuten.

5

Die so erhaltenen Platten sind biegsam, elastisch, nicht klebrig und durch den ganzen Querschnitt vernetzt.

5

10

15

"Polvreaktionsprodukte-enthaltendes Material und Verfahren zur Herstellung"

### Ansprüche

- 1. Polyreaktionsprodukte-enthaltendes Material, umfassend das Reaktionsprodukt von mindestens einer Di- oder Polycarbonsäure oder deren Derivate oder einem Gemisch davon mit mindestens einem Epoxydierungsprodukt eines Carbonsäureesters oder einem Gemisch dieser Epoxydierungsprodukte als Bindemittel und mindestens einen Füllstoff.
- 2. Material nach Anspruch 1, weiter umfassend mindestens einen Zusatzstoff aus der Gruppe, bestehend aus Pigmenten, Treibmitteln und Hilfsstoffen.
- 3. Material nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Dicarbonsäure Maleinsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure, Äpfelsäure oder Furandicarbonsäure oder ein mindestens zwei dieser Säuren enthaltendes Gemisch davon ist.
- 4. Material nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Polycarbonsäure aus Citronensäure oder Aconitsäure ausgewählt ist.
- 5. Material nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Derivat der Di- oder Polycar-bonsäure ein Anhydrid oder ein Teilester ist.
  - 6. Material nach Anspruch 5, wobei die Alkohol-Komponente des Teilesters ein Polyol ist.
- 7. Material nach Anspruch 6, wobei das Polyol Dipropylenglykol, ein Propandiol, ein Butandiol, ein Hexandiol, ein Hexandriol, Pentaerythrit oder ein mindestens zwei dieser Polyole enthaltendes Gemisch davon ist.

8. Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 7, wobei das Gemisch von mindestens einer Di- oder Polycarbonsäure oder deren Derivate ein Gemisch eines Teilesters aus Maleinsäureanhydrid und Di-propylenglykol mit Citronensäure ist.

5

9. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Epoxydierungsprodukt eines Carbonsäureesters epoxydiertes Leinöl, epoxydiertes Sojaöl, epoxydiertes Rizinusöl oder epoxydiertes Rapsöl oder ein mindestens zwei dieser Epoxydierungsprodukte enthaltendes Gemisch davon ist.

10

10. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der Füllstoff Holzmehl, Kreide oder Korkmehl oder ein mindestens zwei dieser Füllstoffe enthaltendes Gemisch davon ist.

15

11. Material nach einem der Ansprüche 2 bis 10, wobei der Hilfsstoff aus der Gruppe, bestehend aus Tallölen, synthetischen oder natürlichen Harzen und Sikkativen, ausgewählt ist.

20

Verfahren zur Herstellung eines Polyreaktionsprodukte-enthaltenden Materials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, umfassend die Schritte:

(1) Vorvernetzen einer Di- oder Polycarbonsäure oder deren Derivate

12.

1) Vorvernetzen einer Di- oder Polycarbonsäure oder deren Derivate oder einem Gemisch davon und eines Epoxydierungsprodukts eines Carbonsäureesters oder einem Gemisch dieser Epoxidierungsprodukte zum Erhalt einer formbaren Masse, und/oder

25

- (2) Compoundieren der formbaren Masse mit mindestens einem Füllstoff, und
- (3) Vernetzen der compoundierten Masse und gegebenenfalls Erwärmen zum Erhalt des Materials.

30

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Formung der compoundierten Masse vor dem Vernetzen in Schritt (3) oder gleichzeitig mit dem Vernetzen in Schritt (3) durchgeführt wird. WO 98/28356 PCT/EP97/07255

14. Verwendung des Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder des nach einem der Ansprüche 12 oder 13 erhaltenen Materials zur Herstellung eines Flächengebildes mittels Verpressen, Kalandrieren und/oder Extrudieren.

5

10

15. Verfahren zur Dessinierung von Flächengebilden, worin auf eine formbare Masse, enthaltend das Polyreaktionsprodukte-enthaltende Material nach einem der Ansprüche 1 bis 11, ein bedrucktes, saugfähiges Material vor dem Formprozeß derart aufgebracht wird, daß beim Formprozeß mindestens ein Teil des noch nicht vernetzten Bindemittels das saugfähige Material durchdringt und nach Aushärten eine dünne, abriebfeste Deckschicht auf der Oberseite des Flächengebildes bildet.

PCT/EP 97/07255

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER PC 6 CO8G59/14 DO6N IPC 6 D06N1/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08G D06N Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No EP 0 539 916 A (DR. TH. BÖHME KG CHEM Χ 1 - 15FABRIK) 5 May 1993 see the whole document χ EP 0 377 258 A (STAMICARBON) 11 July 1990 1 - 15see page 2, line 28 - page 5, line 30; claims χ EP 0 288 116 A (DSM RESINS) 26 October 1-15 see page 2, line 28 - page 3, line 34; claims US 4 686 270 A (VAN DER LINDE ET AL) 11 X 1-15 August 1987 see column 1, line 47 - column 4, line 42; claims -/--X Further documents are listed in the continuation of box C X I Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents "T" later document published after the international filing data or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the 'A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance. invention "E" earlier document but published on or after the international filling date "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to " document which may throw doubts an priority claim(s) or involve an inventive step when the document is taken alone which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or in the art. "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "3" document member of the same patent family Date of the actual completion of theinternational search Date of mailing of the international search report 22 May 1998 04/06/1998 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P. 8, 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijstvijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Bourgonje, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

1

Internal. Application No. PCT/EP 97/07255

		PC1/EP 9//0/255 .
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Calegory	Citation of occument, with indication where appropriate, or the relevant passages	Relevant to claim No
A	GB 1 049 100 A (ROHM AND HAAS) 23 November 1966 see page 1, line 11 - page 5, line 43; claim 1	1
	-	

from PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

Information on patent family members

Internat J Application No PCT/EP 97/07255

	it document search repor	t	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 50	39916	А	05-05-1993	DE DE	4135664 A 59208320 D	06-05-1993 15-05-1997
EP 37	77258	Α	11-07-1990	NL CA JP US	8900009 A 2006979 A 2228355 A 5026770 A	01-08-1990 04-07-1990 11-09-1990 25-06-1991
EP 28	38116	Α	26-10-1988	NL DE JP JP US	8700949 A 3864885 A 2713420 B 63281040 A 4922442 A	16-11-1988 24-10-1991 16-02-1998 17-11-1988 01-05-1990
US 46	586270	А	11-08-1987	NL CA DE EP JP US	8402455 A 1237214 A 3563452 A 0174042 A 61062518 A 4694033 A	03-03-1986 24-05-1988 28-07-1988 12-03-1986 31-03-1986 15-09-1987
GB 10	)49100	Α		BE FR NL	636698 A 1373874 A 296556 A	11-01-1965

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

internat. es Aktenzeichen PCT/EP 97/07255

	<del></del>	<del></del>					
A. KLASSI IPK 6	ifizierung des anmeldungsgegenstandes C08G59/14 D06N1/00						
Nach der In	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	assifikation und dertPK					
	RCHIERTE GEBIETE						
Recherchier	rter Mindeslorufstoff (Klassilikationssystem und Klassilikationssymb C 08G	oole }					
II N O	COOG DOOM						
Recherchie	nte aber nicht zum Mindestprufstoffgehörende Veröffentlichungen, si	oweit diese unter die recherchierten Gebiete	lallen				
Net The said of	Section 1991		<del></del>				
Manteua as	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (I	Name der Datenbank und evii, verwendete :	Sucnbegriffe)				
	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		Τ				
Kategoria'	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	pe der in Betracht kommenden. Feile	Betr. Anspruch Nr.				
V	50 0 500 016 A (DD TH DÖUME NO	CUEN					
Х	EP 0 539 916 A (DR. TH. BÖHME KG FABRIK) 5.Mai. 1993	CHEM	1-15				
	siehe das ganze Dokument						
Х	EP 0 377 258 A (STAMICARBON) 11.		1-15				
	siehe Seite 2, Zeile 28 - Seite !	5, Zeile					
	30: Ansprüche						
Х	EP 0 288 116 A (DSM RESINS) 26.0	ktober	1-15				
	1988						
1	siehe Seite 2, Zeile 28 - Seite 3	3, Zeile					
ĺ	34; Ansprüche	!					
х	US 4 686 270 A (VAN DER LINDE ET	AL)	1-15				
	11 August 1987		1				
	siehe Spalte 1, Zeile 47 - Spalte	e 4, Zeile					
	42; Ansprüche						
	 	-/					
	I	<i>'</i>					
	ere Veröffentlichungen sind der Fonsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentlamilie					
	Kategorien von angegebenen Veroffentlichungen	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Priontätsdatum veröffentlicht	internationalen Anmeldedatum				
apar ni	ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, icht als besonders bedeutsam anzusehen ist	Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur Erfindung zugrundeliegenden Prinzips	zum Verständnis des der				
	Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum veröffentlicht worden ist	Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeu	•				
scheins	ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	kann allein aufgrund dieser Veroffentlic	chung nicht als neu oder auf				
andere	en im Recherchenbericht genannten Verölfentlichung belegt werden er die aus einemanderen besonderen Grund angegeben ist (wie	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeu	itung; die beanspruchte Erfindung				
ausgeti	soli oder die aus gliebharderen desonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)  "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mundliche Offenbarung.  kann nicht als auf erlindenscher Taligkeit berühend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und						
eine Be	enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht htlichung, die vor dem internationalen Ahmetdedatum, aber nach	diese Verbindung für einen Fachmann	naheilegend ist				
dem be	eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben	<del></del>				
Datum des A	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Red	cherchenberichts				
22	2.Mai 1998	04/06/1998					
Name und Pe	ostanschnit der Internationalen Recherchenbehorde	Sevollmächtigter Sedlensteter					
	Europaisches Patentamt, P. 3, 5818 Patentlaan 2 NL + 2280 HV Rijswyk						
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bourgonje, A					

internat lies Aktenzeichen PCT/EP 97/07255

		9//07255
C.(Fortsetz	ung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie	Bezeichnung der Verölfentlichung, soweil erforderlich unter Angabe der in Betrachtkommenden Teile	Betri Ansoruch Nr
A	GB 1 049 100 A (ROHM AND HAAS) 23.November 1966 siehe Seite I, Zeile 11 - Seite 5, Zeile 43; Anspruch 1	1
	·	

Angaben zu zeroltentlichungen, die zur teiben  $\tilde{\tau}$  wenttamme genoren

PCT/EP 97/07255

	echerchenberich rtes Patentdoku		Datum der Veröffendichung		litglied(er) der Patentlamilie	Datum der Veroffentlichung
EP	539916	А	05-05-1993	DE DE	4135664 A 59208320 D	06-05-1993 15-05-1997
EP	377258	Α	11-07-1990	NL CA JP US	8900009 A 2006979 A 2228355 A 5026770 A	01-08-1990 04-07-1990 11-09-1990 25-06-1991
EΡ	288116	Α	26-10-1988	NL DE JP JP US	8700949 A 3864885 A 2713420 B 63281040 A 4922442 A	16-11-1988 24-10-1991 16-02-1998 17-11-1988 01-05-1990
US	4686270	A	11-08-1987	NL CA DE EP JP US	8402455 A 1237214 A 3563452 A 0174042 A 61062518 A 4694033 A	03-03-1986 24-05-1988 28-07-1988 12-03-1986 31-03-1986 15-09-1987
GB	1049100	A		BE FR NL	636698 A 1373874 A 296556 A	11-01-1965

## REVIDIERTE FASSUNG\*

## PCT

# WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Integnationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C08G 59/14, D06N 1/00

**A1** 

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: W

WO 98/28356

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

2. Juli 1998 (02.07.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/07255

- (22) Internationales Anmeldedatum:
- 23. Dezember 1997 (23.12.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 54 279.0

24. Dezember 1996 (24.12.96) DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DLW AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Stuttgarter Strasse 75. D-74321 Bietigheim-Bissingen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KASTL, Bernd [DE/DE]; Nelkenweg 18, D-74321 Bietigheim-Bissingen (DE). ESS, Milko [DE/DE]; Kniestedtstrasse 22, D-71691 Freiberg (DE), MAUK, Hanns-Jörg [DE/DE]; Dammweg 2, D-74395 Mundelsheim (DE).
- (74) Anwalt: PERREY, Ralf; Müller-Boré & Partner, Grafinger Strasse 2, D-81671 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht

Mit revidierten internationalem Recherchenbericht. Mit geänderten Ansprüchen.

Veröffentlichungsdatum der geänderten Ansprüche:

3. September 1998 (03.09.98)

(88) Veröffentlichungsdatum des revidierten Recherchenberichts: 8. Oktober 1998 (08.10.98)

- (54) Title: MATERIAL CONTAINING POLYREACTIONS PRODUCTS AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF
- (54) Bezeichnung: POLYREAKTIONSPRODUKTE-ENTHALTENDES MATERIAL UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG
- (57) Abstract

The invention relates to materials containing polyreaction products, which include reaction products of dicarboxylic or policarboxylic acids or the derivatives thereof with epoxidation products of carboxylic acid esters and at least one filling material. The invention also relates to a method for the production of said materials as well as to their use in the production of sheet material on the basis of renewable raw materials.

#### (57) Zusammenfassung

Diese Erfindung betrifft Polyreaktionsprodukte-enthaltende Materialien, welche Reaktionsprodukte aus Di- oder Polycarbonsäuren oder deren Derivate mit Epoxidierungsprodukten von Carbonsäureestern und mindestens einen Füllstoff enthalten, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Herstellung von Flächengebilden auf Basis nachwachsender Rohstoffe.

<sup>\*(</sup>Siehe PCT Gazette Nr. 40/1998, "Section II")

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Fürkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
ВJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	18	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten voi
CA	Kanada	ιT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumánien		
C7.	Tschechische Republik	LC	St. Lucia .	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dānemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT Internal Application No

		PC	T/EP 97/0/255				
	FICATION OF SUBJECT MATTER C08G59/14 D06N1/00		·				
According to	n International Patent Classification (IPC) or to both national classifica	ition and IPC					
B. FIELDS							
Minimum do IPC 6	cumentation searched (classification system followed by classification COSG DO6N	on symbols)					
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent that so	uch documents are included in	the fields searched				
Electronic da	ata base ∞nsulted during the international search (name of data bet	se and, where practical, search	h terms used)				
C. DOCUME	NTS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	vant passages	Relevant to claim No.				
Χ	EP 0 539 916 A (DR. TH. BÖHME KG FABRIK) 5 May 1993 see the whole document	СНЕМ	1-15				
X	EP 0 377 258 A (STAMICARBON) 11 July 1990 1-15 see page 2, line 28 - page 5, line 30; claims						
X	EP 0 228 116 A (DSM RESINS) 26 00 1988	1-15					
	see page 2, line 28 - page 3, lir claims	ne 34;					
X	US 4 686 270 A (VAN DER LINDE ET August 1987	,	1-15				
	see column 1, line 47 - column 4. claims	, line 42;					
		-/					
X Furth	er documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family membe	rs are listed in annex.				
*A* docume:	egories of cited documents : nt defining the general state of the art which is not ered to be of particular relevance	or priority date and not in cited to understand the p	after the international filing date conflict with the application but rinciple or theory underlying the				
"E" earlier d	*E* earlier document but published on or after the international   *X* document of particular relevance; the claimed invention						
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or involve an inventive step when the document is taken alone which is cited to establish the publication date of another  "Y" document of particular relevance; the claimed invention							
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled							
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed in the art.  *S* document member of the same patent family							
Date of the a	ctual completion of the international search	Date of mailing of the inter					
22	2 July 1998	2	28. 07. 1998				
Name and m	ailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nf,	Authorized officer					
	Fax: (+31-70) 340-2040, Fx. 31 651 epo nr.	Bourgonje,	Α [				

2

Interr dal Application No PCT/EP 97/07255

		PCT/EP 97/07255
C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category '	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.

...formation on patent family members

Interr nat Application No PCT/EP 97/07255

Patent document cited in search repor	t	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 539916	А	05-05-1993	DE DE	4135664 A 59208320 D	06-05-1993 15-05-1997
EP 377258	A	11-07-1990	NL CA JP US	8900009 A 2006979 A 2228355 A 5026770 A	01-08-1990 04-07-1990 11-09-1990 25-06-1991
EP 228116	А	08-07-1987	NL NL CA DE DE JP US	8503379 A 8600266 A 1285089 A 3688242 A 3688242 T 62138522 A 4694033 A	01-07-1987 01-07-1987 18-06-1991 13-05-1993 04-11-1993 22-06-1987 15-09-1987
US 4686270	A	11-08-1987	NL CA DE EP JP US	8402455 A 1237214 A 3563452 A 0174042 A 61062518 A 4694033 A	03-03-1986 24-05-1988 28-07-1988 12-03-1986 31-03-1986 15-09-1987
GB 1049100	A		BE FR NL	636698 A 1373874 A 296556 A	11-01-1965

PCT/EP 97/07255

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES I PK 6 C08G59/14 D06N1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprufstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) I PK  $\,6\,$  C08G D06N

Recherchierte aber nicht zum Mindesprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsuitierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 539 916 A (DR. TH. BÖHME KG CHEM FABRIK) 5.Mai 1993 siehe das ganze Dokument	1-15
X	EP 0 377 258 A (STAMICARBON) 11.Juli 1990 siehe Seite 2, Zeile 28 - Seite 5, Zeile 30; Ansprüche	1-15
Х	EP 0 228 116 A (DSM RESINS) 26.0ktober 1988 siehe Seite 2, Zeile 28 - Seite 3, Zeile 34; Ansprüche	1-15
X	US 4 686 270 A (VAN DER LINDE ET AL) 11.August 1987 siehe Spalte 1, Zeile 47 - Spalte 4, Zeile 42; Ansprüche	1-15

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie
ausgeführt)  "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	**T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist  **X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden  **Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichung die ser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung (die Mitglied derseiben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  22. Juli 1998	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 2 8. 07. 1998
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bourgonje, A

Formblatt PC F/ISA/210 (Blatt 2) (July 1992)

2

Intern vales Aktenzeichen
PCT/FP 97/07255

	P	CT/EP 9	7/07255				
C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN							
Kategorie <sup>s</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommende	n Teile	Betr. Anspruch Nr.				
A	GB 1 049 100 A (ROHM AND HAAS) 23.November 1966 siehe Seite 1, Zeile 11 - Seite 5, Zeile		1 .				
	43; Anspruch 1						
		;					
The state of the s							
	•						

Angaben zu Veröffentlichung..., die zur seiben Patentfamilie gehören

PCT/EP 97/07255

lm Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
EP 539916	А	05-05-1993	DE DE	4135664 A 59208320 D	06-05-1993 15-05-1997	
EP 377258	Α	11-07-1990	NL CA JP US	8900009 A 2006979 A 2228355 A 5026770 A	01-08-1990 04-07-1990 11-09-1990 25-06-1991	
EP 228116	Α	08-07-1987	NL NL CA DE DE JP US	8503379 A 8600266 A 1285089 A 3688242 A 3688242 T 62138522 A 4694033 A	01-07-1987 01-07-1987 18-06-1991 13-05-1993 04-11-1993 22-06-1987 15-09-1987	
US 4686270	Α	11-08-1987	NL CA DE EP JP US	8402455 A 1237214 A 3563452 A 0174042 A 61062518 A 4694033 A	03-03-1986 24-05-1988 28-07-1988 12-03-1986 31-03-1986 15-09-1987	
GB 1049100	A		BE FR NL	636698 A 1373874 A 296556 A	11-01-1965	

## PCT

# WELTORGANISATION FLR GEISTIGES EIGENTUM Integrationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

	(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:	WO 98/28356
	C08G 59/14, D06N 1/00	A1	(43) Internationales	
i			I	2. Juli 1998 (02.07.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/07255

(22) Internationales Anmeldedatum:

23. Dezember 1997

(23.12.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 54 279.0

24. Dezember 1996 (24.12.96) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DLW AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Stuttgarter Strasse 75. D-74321 Bietigheim-Bissingen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KASTL. Bernd [DE/DE]; Nelkenweg 18, D-74321 Bietigheim-Bissingen (DE). ESS, Milko [DE/DE]; Kniestedtstrasse 22, D-71691 Freiberg (DE). MAUK, Hanns-Jörg [DE/DE]; Dammweg 2, D-74395 Mundelsheim (DE).
- (74) Anwalt: PERREY, Ralf; Müller-Boré & Partner, Grafinger Strasse 2, D-81671 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY,

MW. SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Mit geänderten Ansprüchen.

Veröffentlichungsdatum der geänderten Ansprüche:

3. September 1998 (03.09.98)

- (54) Title: MATERIAL CONTAINING POLYREACTIONS PRODUCTS AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF
- (54) Bezeichnung: POLYREAKTIONSPRODUKTE-ENTHALTENDES MATERIAL UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG
- (57) Abstract

The invention relates to materials containing polyreaction products, which include reaction products of dicarboxylic or policarboxylic acids or the derivatives thereof with epoxidation products of carboxylic acid esters and at least one filling material. The invention also relates to a method for the production of said materials as well as to their use in the production of sheet material on the basis of renewable raw materials.

#### (57) Zusammenfassung

Diese Erfindung betrifft Polyreaktionsprodukte-enthaltende Materialien, welche Reaktionsprodukte aus Di- oder Polycarbonsäuren oder deren Derivate mit Epoxidierungsprodukten von Carbonsäureestern und mindestens einen Füllstoff enthalten, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Herstellung von Flächengebilden auf Basis nachwachsender Rohstoffe.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	1.5	Lesotho	Si	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΛÜ	Australien	GA	Gabun	I.V	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	ιE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	ΙT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL.	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugosławien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	КZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	1.iechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

#### GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 27 juli 1998 (27.07.98) eingegangen; ursprüngliche Ansprüche 1-15 durch neue Ansprüche 1-24 ersetzt (4 Seiten)]

- 1. Verfahren zur Herstellung eines Polyreaktionsprodukte-enthaltenden Materials, umfassend die Schritte:
  - (1) Vorvernetzen einer Di- oder Polycarbonsäure oder deren Derivate oder einem Gemisch davon und eines Epoxydierungsprodukts eines Carbonsäureesters oder einem Gemisch dieser Epoxidierungsprodukte zum Erhalt einer formbaren Masse.
  - (2) Compoundieren der formbaren Masse mit mindestens einem Füllstoff, und
  - (3) Vernetzen der compoundierten Masse und gegebenenfalls Erwärmen zum Erhalt des Materials.
- Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Formung der compoundierten Masse vor dem Vernetzen in Schritt (3) oder gleichzeitig mit dem Vernetzen in Schritt (3) durchgeführt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die formbare Masse weiter mit mindestens ein Zusatzstoff aus der Gruppe, bestehend aus Pigmenten, Treibmitteln und Hilfsstoffen, compoundiert wird.
- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Dicarbonsäure Maleinsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure, Äpfelsäure oder Furandicarbonsäure oder ein mindestens zwei dieser Säuren enthaltendes Gemisch davon ist.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Polycarbonsäure aus Citronensäure oder Aconitsäure ausgewählt ist.

GEÄNDERTES BLATT (ARTIKEL 19)

- 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Derivat der Dioder Polycarbonsäure ein Anhydrid oder ein Teilester ist.
- 7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Alkohol-Komponente des Teilesters ein Polyol ist.
- 8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das Polyol Dipropylenglykol, ein Propandiol, ein Butandiol, ein Hexandiol, ein Hexandiol, Pentaerythrit oder ein mindestens zwei dieser Polyole enthaltendes Gemisch davon ist.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Gemisch von mindestens einer Di- oder Polycarbonsäure oder deren Derivate ein Gemisch eines Teilesters aus Maleinsäureanhydrid und Dipropylenglykol mit Citronensäure umfaßt.
- 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Epoxydierungsprodukt eines Carbonsäureesters epoxydiertes Leinöl, epoxydiertes Sojaöl, epoxydiertes Rizinusöl oder epoxydiertes Rapsöl oder ein mindestens zwei dieser Epoxydierungsprodukte enthaltendes Gemisch davon ist.
- 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei der Füllstoff Holzmehl, Kreide oder Korkmehl oder ein mindestens zwei dieser Füllstoffe enthaltendes Gemisch davon ist.
- 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 11, wobei der Hilfsstoff aus der Gruppe, bestehend aus Tallölen, synthetischen oder natürlichen Harzen und Sikkativen, ausgewählt ist.
- 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei das Vernetzen der compoundierten Masse in Schritt (3) mittels Verpressen, Kalandrieren und/oder Extrudieren gegebenenfalls unter Erhöhung der bei der in Schritt (1) gewählten Temperatur durchgeführt wird.

GEÄNDERTES BLATT (ARTIKEL 19)

- 14. Polyreaktionsprodukte-enthaltendes Material, umfassend das Reaktionsprodukt von mindestens einem Epoxydierungsprodukt eines Carbonsäureesters oder einem Gemisch dieser Epoxydierungsprodukte mit einem
  Gemisch eines Teilesters einer Di- oder Polycarbonsäure und einer Di- oder
  Polycarbonsäure mit drei oder mehr Carbonsäuregruppen als Bindemittel
  und mindestens einen Füllstoff.
- 15. Material nach Anspruch 14, wobei die Alkoholkomponente des Teilesters ein Polyol, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Dipropylenglykol, Propandiole, Butandiole, Hexandiole, Hexandiole oder Pentaerythrit, ist.
- 16. Material nach Anspruch 14 oder 15, wobei die Di- oder Polycarbonsäure des Teilesters aus Maleinsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure, Äpfelsäure oder Furandicarbonsäure oder einem mindestens zwei dieser Säuren enthaltenden Gemisch davon ausgewählt ist.
- 17. Material nach einem der Anspruch 14 bis 16, wobei der Teilester ein Teilester aus Maleinsäureanhydrid und Dipropylenglykol ist.
- 18. Material nach einem der Ansprüche 14 bis 17, wobei die Polycarbonsäure mit drei oder mehr Carbonsäuregruppen aus Citronensäure oder Aconitsäure ausgewählt ist.
- 19. Material nach einem der Ansprüche 14 bis 18, wobei das Gemisch eines Teilesters einer Di- oder Polycarbonsäure und einer Di- oder Polycarbonsäure mit drei oder mehr Carbonsäuregruppen ein Gemisch von Maleinsäureanhydrid und Dipropylenglykol und Citronensäure umfaßt.
- 20. Material nach einem der Ansprüche 14 bis 19, wobei das Epoxydierungsprodukt eines Carbonsäureesters epoxydiertes Leinöl, epoxydiertes Sojaöl,
  epoxydiertes Rizinusöl oder epoxydiertes Rapsöl oder ein mindestens zwei
  dieser Epoxydierungsprodukte enthaltendes Gemisch davon ist.

GEÄNDERTES BLATT (ARTIKEL 19)

- 21. Material nach einem der Ansprüche 14 bis 20, wobei der Füllstoff Holzmehl, Kreide oder Korkmehl oder ein mindestens zwei dieser Füllstoffe enthaltendes Gemisch davon ist.
- 22. Material nach einem der Ansprüche 14 bis 21, weiter umfassend mindestens einen Zusatzstoff aus der Gruppe, bestehend aus Pigmenten, Treibmitteln und Hilfsstoffen.
- 23. Material nach Anspruch 22, wobei der Hilfsstoff aus der Gruppe, bestehend aus Tallölen, synthetischen oder natürlichen Harzen und Sikkativen, ausgewählt ist.
- 24. Verfahren zur Dessinierung von Flächengebilden, worin auf eine formbare Masse, erhalten nach einem der Ansprüche 1 bis 13, oder das Material nach einem der Ansprüche 14 bis 23, ein bedrucktes, saugfähiges Material vor dem Formprozeß derart aufgebracht wird, daß beim Formprozeß mindestens ein Teil des noch nicht vernetzten Bindemittels das saugfähige Material durchdringt und nach Aushärten eine dünne, abriebfeste Deckschicht auf der Oberseite des Flächengebildes bildet.